

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-219051

(43)Date of publication of application : 29.09.1986

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 60-058478

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 25.03.1985

(72)Inventor : SHIMIZU RYUICHI

KAWANISHI TSUNEAKI

SUZUKI SHIGEO

HOSAKA SHIGEO

MORI YASUKI

NARAHARA TOSHIKAZU

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic toner superior in transfer efficiency and fluidity by incorporating in a binder a resin obtained by ring opening polymn. of one of lactones with the hydroxyl group, especially, the secondary hydroxyl group of an epoxy compd.

CONSTITUTION: The electrophotographic toner contains a colorant and an electro static charge controller, and the binder resin contg. a lactone-modified epoxy resin obtained by the ring-opening polymn. of a lactone with the whole or part of secondary hydroxy groups of the epoxy compd. having hydroxyl groups in the molecule, in an amt. of 3W90pts.wt., preferably, 3W80pts.wt. of the lactone par 100pts.wt. of the total modified resin, thus permitting the obtained toner to have good PVC resistance as well as good fixability and yet good fluidity, and to require no silica, and to be remarkably superior in the cleanability of a photosensitive body and the transfer efficiency of the toner as compared with the conventional toners.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-219051

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月29日

G 03 G 9/08

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用トナー

⑯ 特 願 昭60-58478

⑰ 出 願 昭60(1985)3月25日

⑱ 発 明 者	清 水	龍 一	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑱ 発 明 者	川 西	恒 明	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑱ 発 明 者	鈴 木	重 雄	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑱ 発 明 者	保 坂	繁 夫	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑱ 発 明 者	森	靖 樹	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑱ 発 明 者	奈良原	俊 和	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑲ 出 願 人	株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地			
⑳ 代 理 人	弁理士 小川 勝男 外2名			

明 細 書

発明の名称 電子写真用トナー

特許請求の範囲

1. バインダー樹脂、着色剤及び荷電制御剤を含む電子写真用トナーにおいて、前記バインダー樹脂は、分子中に水酸基をもつエポキシ化合物の第2級水酸基の全部又は一部に、ラクトン環を開環重合させて得られるラクトン変成エポキシ樹脂を含有することを特徴とする電子写真用トナー。
2. 前記ラクトン類は、 ϵ -カプロラクトンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電子写真用トナー。
3. 前記ラクトン類は、エポキシ樹脂合計100重量部中3〜90重量部重合されることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の電子写真用トナー。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、耐塩ビ性（以下で定義する）、定着性、感光体の清掃性、トナーの転写効率及び流動

性に優れた電子写真用トナーに関する。

〔発明の背景〕

一般に、熱定着型トナーのバインダー樹脂としては、電気特性、機械特性、流動特性などの諸性質を満足させるべく、ステレン系樹脂、ステレン〜アクリル系樹脂、エポキシ樹脂あるいはポリエステル樹脂等が使用されている。

これらのバインダー樹脂の中でもステレン系あるいはステレン〜アクリル系樹脂は、適度の粉碎性、良好な耐吸湿性及び優れた粉体流動性を有するため特に広く用いられている。

しかし、ステレン系あるいはステレン〜アクリル系樹脂は、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルのような可塑剤に容易に溶解する性質を有するため、これらの樹脂を用いたトナーで転写シート上に像を形成し熱定着せしめた後、この転写シートに可塑剤を含む軟質塩化ビニルシートを圧着して一定時間放置すると、軟質塩化ビニルシート中の可塑剤がトナー像の中に移行する。このため、この2枚のシートを引き離すと、トナー像の一部

あるいは全部が転写シートから剝離して軟質塩化ビニルシートに転移する問題が生ずる。

近年、コピー資料が軟質塩化ビニルの透明シートにファイルされ整理されることが多いことから、トナー像が軟質塩化ビニルシートに転移しない性質（以下、耐塩ビ性という）が要求されるようになった。

この耐塩ビ性の良好なトナーとして、エポキシ系トナーとしては特開昭55-50252号、同58-203452号、同58-203456号各公報、ポリエステル系トナーとしては特公昭59-11902号公報、スチレン〜アクリル系に水酸基を付加して耐塩ビ性を改良したトナーとしては特開昭59-135478号公報が知られている。

一方、近年印刷速度の高速化に伴って、画像品質の良好なものが要求されるようになり、画像の定着性向上や高精彩な画質等の検討が必要とされるようになった。

画像の定着性をより良好にするには、画像に与える熱エネルギーを高めればよいが、最近の複写

なつてしまうため、装置内に感光体の清掃装置を取り付けたり、メンテナンス時に清掃しなければならないという欠点がある。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、トナーの転写効率及び流動性に優れた電子写真用トナーを提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明の電子写真用トナーは、バインダー樹脂、着色剤及び荷電制御剤を含む電子写真用トナーにおいて、前記バインダー樹脂は、分子中に水酸基をもつエポキシ化合物の第2級水酸基の全部又は一部にラクトン類を開環重合させて得られるラクトン変性エポキシ樹脂を含有することを特徴とする。

トナーの耐塩ビ性改良には、水酸基を有する樹脂を用いることが有効であることは、スチレン〜アクリル系に水酸基を付加したもの（前述）が知られている。

しかし、耐塩ビ性は改良できても定着性、感光体の清掃性、トナーの転写効率ならびにトナー及

機やレーザービームプリンタは小型・低消費電力化が望まれているため、装置による改良は望めない。このため、トナーの熱特性による改良が必要となる。つまり、定着性を左右するトナーの熔融粘度や軟化点又は融点を下げて、小さな熱エネルギーで定着性を向上させる必要がある。しかし、この熔融粘度や軟化点又は融点を下げることは、トナーの流動性、保存安定性や現像剤の流動性の低下につながり、良好な画像（濃度・画質等）を安定して得ることができなくなる。

また、エポキシ系トナーを用いてコピーした場合、キャリア表面や潜像が形成される感光体ドラム表面へのトナー付着（トナーフィルム）が比較的早く発生し、像コントラストの低下、背景部のカブリおよびトナー像の転写不良等を生じさせ易い傾向がある。例えば、エポキシ樹脂単体を用いたトナーでは転写効率が低く、清掃性が悪いため連続コピーを行なうと、連続的にトナーが感光体ドラム表面に蓄積されて安定画像が得られなくなる。また、感光体本来の寿命がみかけ上短く

び現像剤の流動性などはまだ十分に満足できるものが得られていない。

そこで本願発明者等は、上記特性を全て満足させ、さらにはトナーの保存安定性を向上させることを目的として鋭意研究した結果、少なくとも1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物の水酸基、特に2級水酸基にラクトン類を開環重合させることにより得られる樹脂をバインダーとするトナーを見出したものである。

従来、耐塩ビ性、定着性、感光体の清掃性、トナーの転写効率、トナー及び現像剤の流動性等の特性はそれぞれ独立した特性であり、全てを満足させることは非常に難しいとされていた。例えば、良好な定着性を得るために熔融粘度、軟化点又は融点を下げていく場合、トナー自体及び現像剤の流動性が極度に低下する。これらを防止するため、シリカ等を外添する方法が知られているが、流動性改良のためにシリカ等を外添すると、トナーの荷電が不安定になり、画質が安定しなくなる。

これに比べ本発明のトナーは、耐塩ビ性はもち

ろん、良好な定着性を有しながら流動性も良好でありシリカ等の流動性向上剤を必要としない。さらに、感光体の清掃性やトナーの転写効率も従来トナーに比べて格段に優れている。また、定着性が従来品に比べ向上したため、ヒートロール方式はもちろんのこと、低消費電力化を考慮した非接触定着方式（例えばフラッシュ定着方式）にも使用できるという利点を有している。

本発明に用いるエポキシ化合物としては、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとから得られるグリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂、例えばシエル社製商品名エビコート828、エビコート1001等又はこれらの他社相当品又はビスフェノールAにアルキレンオキサイドを付加し、更にエピクロロヒドリンを反応させたタイプ、例えば旭電化(株)製商品名EP-4000等、エピクロロヒドリンに代えてメチルエピクロロヒドリンを用いた、例えば大日本インキ(株)製商品名エピロン800等、その他フェノールノボラックやクレゾールノボラック類をベースとしたエポキシ化

合物、ジグリシジルテレフタル酸、脂環式エポキシ樹脂として知られている3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート（ダイセル化学工業(株)製商品名セロキサイド2021等）、フタル酸やヘキサヒドロフタル酸をベースとした、例えば昭和電工(株)製商品名ショーダイン508等である。

本発明に用いるラクトン類としては4員環のプロピオラクトン類、7員環のカプロラクトン類を一般に用いることができるが、特に好ましいのはε-カプロラクトンである。

ε-カプロラクトンは、シクロヘキサノンを経由してピラービリガー反応によつて酸化することにより工業的に製造されている。

エポキシ化合物に開環重合させるラクトン類の量は、合計100重量部中3~90重量部、好ましくは3~80重量部を用いる。その理由は、多すぎる場合は保存安定性が不安定になり、少なすぎる場合には定着性や感光体の清掃性が低下し、本発明の目的が達成できないからである。

上記のようにして得られた、ラクトン変性エポキシ樹脂は、トナー用樹脂として単独で用いることが望ましいが、軟化点又は融点、熔融粘度及び機械的強度等を調整するため、他の相溶性の良い樹脂と混合しても良い。混合して用いる場合は、上記ラクトン変性エポキシ樹脂がトナー中の全樹脂量の50重量%以上が望ましい。

本発明のトナーは、前記の如くして得られた樹脂に従来電子写真用トナーに使用されている染料、顔料の如き着色剤、荷電制御剤の如き助剤、ワックス類等を適宜混合し、これらを公知の方法で混練し、粉碎し、分級することによつて製造できる。

本発明に用いるラクトン変性エポキシ樹脂の代表的なものについての合成例を以下に示す。

合成例

窒素導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を具えた4ツ口フラスコに、ESA-017（住友化学社製エポキシ樹脂）1800重量部、ε-カプロラクトン200重量部、塩化第1スズ0.005重量部モノメトキシ0.5重量部を仕込み、窒素を流しな

がら140℃にて24時間反応させ、120℃にて240時間放置し、室温まで放冷した後、軟化点120℃のラクトン変性エポキシ樹脂を得た。

〔発明の実施例〕

実施例1

ブラクセルG701（ダイセル社製ラクトン10重量%変性エポキシ樹脂：Ciba社製アララダイト6097使用）830重量部とカーボンブラック44（三菱化成社製カーボンブラック）100重量部、オイルブラックBY（オリエント化学社製帯電制御剤）50重量部及びビスコール660P（三洋化成社製低分子量ポリプロピレン）20重量部を混合し、ニーダにより混練し、冷却後粉碎、分級して粒度5~25μmの乾式現像剤用黒色トナーを得た。得られたトナー5重量部と70~110μmの粒度分布を有する還元鉄粉95重量部の割合で混合して現像剤を作り、これを用いてH-8196-30（日立工機製レーザビームプリンタ：印字速度15000行/min）にてヒートロール定着により画像を作成した。

得られた画像に、フタル酸ジオクチルを50重量%含む軟質塩化ビニルの透明シートを密着せしめ、その上に厚さ1mm、1辺50mmの正方形のガラス板をのせ、さらにその上から25kgの分銅をのせて、50℃において1200時間放置後のポリ塩化ビニルシートへのトナーの移行状態を調べた。その結果上記トナーは、ポリ塩化ビニルシートへの移行は全く見られなかった。

また、前記の様にして得られた画像にメンディングテープ(住友スリーエム社製B10)を貼りつけた後テープを剝離して定着性を調べたところ、社期(テープ剝離試験前)の画像濃度に対しテープを剝離した後の画像濃度保持率は98%と非常に良好であつた。

さらに、感光体ドラムから転写シートに転写されるトナーの転写効率を調べたところ92%と非常に良好であつた。

また、前記の現像剤を用い通常の電子写真法によりテストパターンを2万枚複写したところ、感光体に対する汚れあるいはトナーフィルムは

ブラクセルG901(ダイセル化学社製ラクトン10重量%変性エポキシ樹脂:東都化成製YB-019使用)830重量部とカーボンブラック44:100重量部、オイルブラックBY:50重量部及びビスコール550P(三洋化成製低分子量ポリプロピレン)20重量部を実施例1のようにして得たトナー及び現像剤について、H-8192(日立工機製レーザービームプリンタ:印字速度3000行/min)にてヒートロール定着により画像作成を行なつた。

実施例1のように評価を行なつた結果、50℃、1200時間後のトナーのポリ塩化ビニルシートへの移行は全く見られず、テープ剝離による画像濃度保持率は94%と非常に良好であつた。また、転写効率は89%であり、感光体への汚れあるいはトナーフィルムは全く見られずキャリヤ表面へのトナー付着も全く見られなかった。

実施例4~8

ESA-017を用い、合成例1のようにしてラクトンの変性量を変えたラクトン変性エポキシ

全く見られず、現像剤内のキャリヤ表面へのトナー付着も全く見られなかった。

実施例2

ブラクセルG701:430重量部とブラクセルG401(ダイセル化学社製ラクトン10重量%変性エポキシ樹脂:Ciba社製アラルダイト6084使用)400重量部とカーボンブラック44:100重量部及びオイルブラックBY:50重量部を実施例1のようにして得たトナー及び現像剤について、FACOM-6700D(富士通製レーザービームプリンタ:印字速度13000行/min)にてフラッシュ定着により画像作成を行なつた。

実施例1のように評価を行なつた結果、50℃、1200時間後のトナーのポリ塩化ビニルシートへの移行は全く見られず、テープ剝離による画像濃度保持率は97%と非常に良好であつた。また、転写効率は93%であり、感光体への汚れあるいはトナーフィルムは全く見られず、キャリヤ表面へのトナー付着も全く見られなかった。

実施例3

樹脂を種々合成し、実施例1の配合比にてトナー及び現像剤を作成した。これらのトナー及び現像剤を実施例1の方法にて評価を行なつた。これらの結果を表に示す。

比較例1

実施例1のブラクセルG701をESA-017に置き換えて、実施例1の配合比にてトナー及び現像剤を作成した。これらのトナー及び現像剤を実施例1の方法にて評価を行なつた。この結果を表に示す。

比較例2~4

ESA-017を用い、合成例1のようにしてラクトンの変性量を特許請求の範囲(3~90重量%)外にしたラクトン変性エポキシ樹脂を合成し、実施例1の配合比にてトナー及び現像剤を作成した。これらのトナー及び現像剤を実施例1の方法にて評価を行なつた。これらの結果を表に示す。

	比較例		実施例					比較例	
	1	2	4	5	6	7	8	3	4
カープロラクトン 実性量(重量%)	0	2	3	20	50	80	90	93	95
耐塩ビ性 50℃ 1200時間 *1	○	○	○	○	○	○	○	○	△ (融着発生)
定着性 (D/D ₀ × 100%) *2	78	82	90	96	95	97	98	98	96
感光体清掃性 テストパターン 2万枚印刷	2千枚以下で ファイルミング発生	1万枚以下で ファイルミング発生	良好	良好	良好	良好	良好	良好	2万枚にて トナー付着発生
トナー転写効率 (A ₀ -A)/A × 100% *3	69	71	88	91	89	90	88	80	75
流動性 (秒) *4	62	58	55	52	53	52	54	57	64
保存安定性 50℃, 24hr	○	○	○	○	○	○	○ or △	△	×

* 1. ○:塩ビシートへの移行全くなし、△:塩ビシートへ一部移行、×:塩ビシートへほとんど移行。

* 2. D₀:初期画像濃度、D:テープ剥離後画像濃度。

* 3. A₀:トナー転写前感光体上トナー重量、A:トナー転写後感光体残留トナー重量。

* 4. 70~110μmの粒度分布を有する還元鉄粉45gとトナー5gからなる現像剤使用。

JIS-2502の漏斗に一定振動を加えて、上記現像剤50gが全て流れ落ちる時間。

〔発明の効果〕

本発明によれば、耐塩ビ性に優れ、転写シートへのトナーの定着性が良好なため、得られた画像が長期間安定である。また、感光体及びキャリヤへのトナーファイルミングも発生せず、感光体の清掃性も良好であり、トナーの転写効率と流動性も良好となるため、画像品質をより向上させることができる。

代理人 弁理士 小川勝男

